

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192375

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.CI. C08G 18/42
C08G 18/64
C08L 75/00

(21)Application number : 04-357919 (71)Applicant : NIPPON UNICAR CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992 (72)Inventor : INOUE TAKASHI

(54) CROSSLINKED MATERIAL OF POLYMER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject crosslinked material easily producible, excellent in heat resistance and biodegradability and useful in the field of medical care, agriculture, fishery, etc., by crosslinking a polycaprolactone having high mol.wt. with a polyurethane elastomer.

CONSTITUTION: This crosslinked material is obtained by continuously feeding (A) a polycaprolact one having high mol.wt., (B) a polyurethane and (C) an isocyanate catalyst such as xylene diisocyanate into an extruder at a ratio (component A/B) of 95/5 to 30/70 preferably at a resin temp. of 130–300° C to lead to kneading–crosslinking of the mixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192375

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/42	NDW	8620-4 J		
18/64	N E R	8620-4 J		
C 08 L 75/00	N G J	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-357919

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000230331

日本ユニカ一株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72)発明者 井上 尚

神奈川県川崎市中原区今井西町222-1-203

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリマー組成物の架橋体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 ポリマー組成物の架橋体を提供する。

【構成】 本発明のポリマー組成物の架橋体は、高分子量ポリカプロラクトンとポリウレタンエラストマーとをイソシアネート系触媒により架橋させたものである。この架橋体は、高分子量ポリカプロラクトン、ポリウレタンエラストマー及びイソシアネート系触媒を押出機に連続的に供給して架橋させることにより製造される。上記架橋体は、容易にしかも短時間で製造でき、耐熱性、生分解性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子量ポリブロラクトンとポリウレタンエラストマーとをイソシアネート系触媒により架橋させたポリマー組成物の架橋体。

【請求項2】 高分子量ポリブロラクトン、ポリウレタンエラストマー及びイソシアネート系触媒を押出機に連続的に供給して架橋させることを特徴とするポリマー組成物架橋体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性に優れた生分解性を有する、高分子量ポリブロラクトンとポリウレタンエラストマーとを架橋した重合体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、医療や農林漁業分野及び産業資材分野への適用を目指し、また廃棄物処理問題とも関連して、生分解性を有する合成高分子化合物としてのポリブロラクトン等の脂肪族ポリエステルの開発研究が行われている。しかし、脂肪族ポリエステルは生分解性は示すものの、融点が低く、耐熱性が劣り、実用上、容器、フィルム、繊維など広範囲に利用できるものではなかった。そのため、脂肪族ポリエステルと他の熱可塑性樹脂例えばポリエチレン、ポリロビレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等の樹脂とのブレンドにより、耐熱性等を付与した組成物が検討されたが、生分解性が必ずしも満足のゆくものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記欠点を解決するために成されたものであり、耐熱性に優れ、容易にしかも短時間で製造し得る、生分解性にも優れた合成高分子化合物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、耐熱性に優れ、容易にしかも短時間で製造し得る、生分解性にも優れた合成高分子化合物を得るべく鋭意検討した結果、生分解性の優れた高分子量ポリブロラクトンとポリウレタンエラストマーとを架橋させることにより本発明を完成させた。

【0005】 すなわち、本発明は、

- 1) 高分子量ポリブロラクトンとポリウレタンエラストマーとをイソシアネート系触媒により架橋させたポリマー組成物の架橋体。
- 2) 高分子量ポリブロラクトン、ポリウレタンエラストマー及びイソシアネート系触媒を押出機に連続的に供給して架橋させることを特徴とするポリマー組成物架橋体の製造方法。に関する。

【0006】 本発明において用いられる高分子量ポリブロラクトンは、ε-ブロラクトンとエチレングリコ

ールやジエチレングリコール等のジオールとを触媒の存在下で反応させて得られる。この反応において用いられる触媒としては有機スズ化合物、有機チタン化合物、有機ハロゲン化スズ化合物が一般的である。この触媒を0.1～5000ppm添加し、反応温度は100～230℃で、好ましくは不活性気体中で重合させることにより本発明において使用可能な高分子量ポリブロラクトンが得られる。この製法は例えば特公昭35-189号、特公昭35-497号、特公昭40-23917号、特公昭40-26557号、特公昭43-2473号、特公昭47-14739号、特開昭56-49728号、特開昭58-61119号等の公報に開示されている。本発明に使用する高分子量ポリブロラクトンの分子量は特に制限されるものではないが、数平均分子量が1000～200000のものが好適に用いられ、高分子量ポリブロラクトンを一種類使用してもよく、あるいは分子量の異なる高分子量ポリブロラクトンを二種類以上使用してもよい。

【0007】 本発明において用いられるポリウレタンエラストマーは、ポリメリックポリオールから成るソフトセグメントと、ハードセグメントを構成する単分子鎖延長剤とポリイソシアネートから成る。具体的には次のようなタイプがある。

(1) アジペート系ポリエステルタイプ：アゾピン酸とグリコール、トリオールとの縮合反応によるアジペート系エステルポリオールに短鎖ポリオールの存在下ポリイソシアネートを付加重合したもの。

(2) ラクトン系ポリエステルタイプ：ε-ブロラクトンの開環重合により得られるポリラクトンエステルポリオールに短鎖ポリオールの存在下ポリイソシアネートを付加重合したもの。

(3) ポリブーネートタイプ：グリコール、例えばロビレングリコール、ヘキサメチレングリコールと活性基を有するブーネート、例えばジエチルブーネート、またはホスゲンを反応させて得たポリブーネートグリコールに短鎖ポリオールの存在下ポリイソシアネートを付加重合したもの。

(4) ポリエーテルタイプ：テトラヒドロフランの開環重合により得られたポリテトラメチレンエーテルグリコールに短鎖ポリオールの存在下ポリイソシアネートを付加重合したもの。

本発明に使用するポリウレタンエラストマーは、上記に例示したいずれのものも使用でき、ポリウレタンエラストマーを一種類使用してもよく、あるいは異なるポリウレタンエラストマーを二種類以上使用してもよい。

【0008】 高分子量ポリブロラクトンとポリウレタンエラストマーとの組成比は、95/5～30/70である。この組成比が95/5より大きくなると得られた共重合体の耐熱性が不足する。またこの組成比が30/50より小さくなると、得られた共重合体の生分解性が

不満足になる。

【0009】本発明に使用される架橋剤は、ポリウレタン用架橋剤のイソシアネート系のものが好適に使用できる。例えば、キシレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメリックMDIなどである。この架橋剤の添加量は特に制限されるものではないが、高分子量ポリプロラクトンとポリウレタンエラストマーの合計量に対して0.2~0.8wt%が適當である。

【0010】本発明の架橋体は上記組成物を押出機に連続的に供給して混練架橋させることにより得られる。このときの混練重合温度は樹脂温度で130~300°Cが適當である。130°Cより低いと混練と架橋反応が不充分になり、300°Cより高いと架橋体樹脂の色相が悪くなる。本発明に用いる押出機は、L/Dが大きく混練性の高い押出機が好ましい。押出機内滞留時間は1~20分間、好ましくは3~15分間である。

【0011】

【実施例】以下実施例にて本発明を更に詳細に説明する。

【0012】実施例1

高分子量ポリプロラクトン（商品名 P-787、数平均分子量80000、米国ユニオンペーバイド・ケミカルズ・アンド・ラスチックス社製）50部、ポリウレタンエラストマー（商品名 パンデックス T-5965、大日本インキ化学工業製 ラクトン系ポリエステルタイ）50部及び架橋剤（商品名クロスネットEM-30、大日精化工業製）イソシアネート換算で0.5部を下記に示したサンル成形1及び2によりサンル成形して評価した。評価結果を後記の表1に示す。

【0013】実施例2

実施例1と同じだが、ポリウレタンエラストマーを次のものに変えた。商品名レザミンFR1090、大日精化工業製 アジペート系ポリエステルタイ。評価結果を同じく表1に示す。

【0014】比較例1

実施例1と同じだが、架橋剤の添加は行わなかった。評価結果を表1に示す。

比較例2

実施例2と同じだが、架橋剤の添加は行わなかった。評価結果を表1に示す。

比較例3

実施例1と同じだが、ポリウレタンエラストマーの添加は行わなかった。評価結果を表1に示す。

【0015】サンル成形1、引張試験片の調製

10 ブラベンダー (HAAKE BUCHLER 製、RHEOCORD SYSTEM 40) に表1の組成物を50g投入し、温度200°C、回転数50 rpm、10分間混練したものを、レス成形で加熱(200°C、5分間)及び冷却(20°C、3分間)して1mmシートを作成した。このシートをJIS2号ダンベルで打ち抜き、引張試験評価用試片とした。

サンル成形2、耐熱試験等のボトルの作成

50mm一軸押出機(東芝機械製、TEM358)に表1の組成物を連続投入した。押出樹脂温度200°C、回転数100 rpm、吐出量30kg/hr、押出機内滞留時間6分間でポリマー組成物の架橋体を得た。次に上記架橋体を中空成形機(日本製鋼所製、日鋼プラウテックNB3B)に投入し、樹脂温度160°Cで高さ約10cmのボトルを成形し、耐熱試験評価用のボトルとした。

【0016】評価方法は次の通り。引張試験は、JIS K7113に準拠して行った。ボトル成形性は、サンル成形2の中空成形機による成形において、正常なボトルができるか否かで評価した。耐熱性は、サンル成形2により成形したボトルを70°Cのオーブンに入れ、

30 1日経過後、その形状を維持しているか否かで評価した。生分解性は、サンル成形2により成形したボトルを土壤埋没もしくは海水浸漬により、土壤埋設の場合は12ヶ月、海水浸漬の場合は8ヶ月で完全消失するか否かで評価した。得られた結果を下記の表1に要約する。

【0017】

【表1】

	組成物			得られた共重合体の物性				
	P C L * 1	T P U * 2	架橋 剤	引張特性		ボトル 成形性	耐熱 性	生分解性 土壌 埋没
				引張強度 (kg/cm ²)	破断点伸 び(%)			
実施例 1	5 0	5 0 (1)	.5	4 6 0	7 8 0	○	○	○ ○
実施例 2	5 0	5 0 (2)	.5	3 8 0	5 0 0	○	○	○ ○
比較例 1	5 0	5 0 (1)	--	3 7 0	7 8 0	○	×	○ ○
比較例 2	5 0	5 0 (2)	--	3 6 0	7 0 0	○	×	○ ○
比較例 3	1 0 0	--	.5	5 4 0	8 0 0	×	--	-- --

* 1 : ポリカブロラクトン

* 2 : ポリウレタンエラストマー

(1) はラクトン系ポリエステルタイプ

(2) はアジベート系ポリエステルタイプ

【0018】

【発明の効果】本発明によって得られる架橋体は生分解性及び耐熱性が優れるとともに機械的強度、成形加工性にも優れる。またこの架橋体は容易にしかも短時間で製

造できるので医療や農林漁業分野及び産業資材分野への適用が可能であり、使用後の廃棄物処理問題をも解決できる。